

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-265964
 (43)Date of publication of application : 23.10.1988

(61)Int.Cl.

C07C 69/96
 C07C 68/66
 // 801J 23/08
 801J 23/10
 801J 27/06
 801J 27/22
 801J 27/26
 801J 31/04
 801J 31/26
 801J 31/22
 C07B 61/00

(21)Application number : 63-092663
 (22)Date of filing : 16.04.1988

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
 (72)Inventor : KISO YOSHINISA
 MATSUNAGA YUICHI

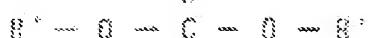
(54) METHOD FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound at a short time in high yield and easy purification, by reacting a phenol compound with a dialiphatic carbonate, etc., in the presence of a specific catalyst.

CONSTITUTION: When a compound expressed by formula I (Ar is aromatic residue, etc.) is reacted with a compound (e.g., dimethylcarbonate) expressed by formula II (R' is monovalent hydrocarbon group) or a compound (e.g., phenylmethylcarbonate) expressed by formula III to provide the aromatic carbonate compound selected from an aliphatic aromatic carbonate, diaromatic carbonate and mixture thereof, one or two or more compounds selected from a group consisting of Sc, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ga, In, Bi, Te and lanthanoid are used as a catalyst.

ArOII



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

◎日本国特許庁(JP)

◎特許出願公開

◎公開特許公報(A)

平1-265064

◎Int. Cl. 1

C 07 C 88/06
88/06

識別記号

戸内整理番号

◎公開 平成1年(1989)10月23日

Z-6917-4H
A-6917-4H添

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁)

◎発明の名称 芳香族カーボネート化合物を製造する方法

◎特 願 昭63-92663

◎出 願 昭63(1988)4月16日

◎発明者 木曾 佳久 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

◎発明者 松永 雄一 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

◎出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

◎代理人弁理士 鈴木 郁男 外1名
最終頁に続く

10月 納 15

5: 1乃至1: 5である請求項(1) 記載の方法。

1. 発明の名称

芳香族カーボネート化合物を製造する方法

2. 特許請求の範囲

(1) フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させて、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートおよびこれらの混合物から選択される芳香族カーボネート化合物を製造する方法において、触媒として、Se, Cr, Na, K, Rb, Ag, Ga, In, Si, Teおよびランクノイドから成る群より選ばれた1または2以上の化合物を使用することを特徴とする方法。

(2) 触媒としてSe, Na, K, Rbおよびランクノイドから成る群より選ばれた1または2以上の化合物を使用する請求項(1) 記載の方法。

(3) 触媒恒温が、160乃至320°Cの温度条件のもとに行われる請求項(1) 記載の方法。

(4) フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートとのモル比が

5: 1乃至1: 5である請求項(1) 記載の方法。

(5) 触媒濃度が、フェノール化合物に対して0.2モル%乃至1.0~2モル%である請求項(1) 記載の方法。

(6) フェノール化合物がフェノールである請求項(1) 記載の方法。

(7) デンプシ族カーボネートがジメチルカーボネートである請求項(1) 記載の方法。

(8) 請求項(1) 記載の方法によつて製造された脂肪族芳香族カーボネート、または脂肪族芳香族カーボネートとジ芳香族カーボネートの混合物を、更に触媒の存在下に加熱することを特徴とするジ芳香族カーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

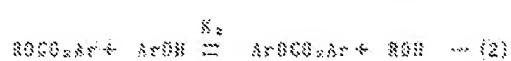
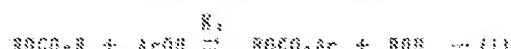
(発明上の利用分野)

本発明は、芳香族カーボネート化合物を製造する方法に関するものであり、より詳細には、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを、特定の触媒の存在下

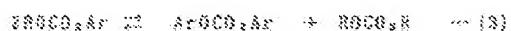
に反応させることによって高い収率で、しかも精製が容易な芳香族カーボネットを製造する方法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットを反応させて、脂肪族芳香族カーボネット、ジ芳香族カーボネットまたはこれらの混合物から成る芳香族カーボネット化合物を製造することはよく知られており、この反応は、次の式によって表わされる。



または



ところが、上記反応の内、(1) 及び (2) の反応は、下記に示す平衡定数 K_1 及び K_2 が低く平衡

しかしながら、ルイス酸は酸性を有する化合物であることから、反応装置等にとって好ましくないばかりでなく、該化合物を触媒として使用する方法は目的物の収率も低く、工業的に優れたものとは言えない。

本発明の目的は、従来触媒として知られていない化合物の中から十分な活性を有する触媒を見出し、且つそれを使用して前記のような欠点がなく、しかも収率で短時間に芳香族カーボネットを製造する方法を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記の目的を達成するためになされたものであり、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットとの反応を特定の触媒の存在下で行うことを特徴とするものである。

すなわち、本発明によれば、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットを反応させて、脂肪族芳香族カーボネット、ジ芳香族カーボネットおよびこれらの混合

が原料系に共存しており、かつ反応速度も遅いため、 $RSCo_2Ar$ 及び $ArSCo_2Ar$ の収率が非常に低いという欠点を有している。

$$K_1 = \frac{[RSCo_2Ar] [ROH]}{[RSCo_2R] [ArOH]}$$

$$K_2 = \frac{[ArSCo_2Ar] [ROH]}{[RSCo_2Ar] [ArOH]}$$

そこで、この反応系における収率を向上させるために好適な触媒を探索する試みが数多くなされている。

例えば、特開昭61-105032号公報には、ルイス酸およびルイス酸を形成し得る金属化合物および遷移金属化合物が記載されており、好ましい酸として、 AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_2 、 UX_3 、 VX_3 、 YX_3 、 ZnX_2 、 FeX_3 (X はハロゲン、アセトキシ、アルコキシ、アリールオキシ) が開示されている。

物から選択される芳香族カーボネット化合物を製造する方法において、触媒として、 Sc 、 Cr 、 Mo 、 Ti 、 Sn 、 As 、 Ge 、 In 、 Si 、 Ta およびランタノイドから成る群より選ばれた(または2以上の化合物を組合することを特徴とする方法が提供される。

要に、本発明によれば、上記方法によって製造された脂肪族芳香族カーボネット、または脂肪族芳香族カーボネットとジ芳香族カーボネットの混合物を、更に触媒の存在下に加熱することによってジ芳香族カーボネットを製造する方法が提供される。

(作用)

本発明は、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットを反応させるに際し、触媒として従来知られていない触媒活性の優れた新たな化合物を見出し、これを触媒として使用することにより、高い収率で、芳香族カーボネット化合物を製造することができ、しかもこの方法によれば、生成物の分離や触媒の回

導が容易に行うことができるという新たな知見に基づくものである。

(特徴態様の説明)

2. フェノール化合物

本発明におけるフェノール化合物とは、

一般式【I】



で表わされるものであり、Arは芳香族基を表わし、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環およびテトラリン環等を表わす。

具体的には、フェノール、o-, m-, p-クレゾール、o-, m-, p-クロロフェノール、o-, m-, p-エチルフェノール、o-, m-, p-(イソ)プロピルフェノール、o-, m-, p-フェノキシフェノール、o-, m-, p-メトキシフェノール、o-, m-, p-ニトロフェノール、2-, 6-ジメチルフェノール、2-, 4-ジメチルフェノール、および3-, 4-ジメチルフェノール、2-, 6-ジブチルフェノール等が挙げられる。シクロアルキル基としては、環状基環子数が4乃至7のもの、例えば、シクロブチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシル基、およびシクロヘプチル基が開示され、更に、2つのR'同士が連結しているものとして、エチレン基が開示される。

上記式【I】で表わされる化合物として具体的には、ジメチルカーボネット、ジメチルカーボネット、ジノルマリノキシルカーボネット、ジシクロヘキシルカーボネット、ジベンジルカーボネット、ジノルマリノキシルカーボネット、ジイソプロピルカーボネット、メチレンカーボネット等が開示され、中でもジメチルカーボネットが好ましく使用される。

脂肪族芳香族カーボネット

本発明における脂肪族芳香族カーボネットは、一般式【II】

ル、ヨーナフトール、ヨーナフトール、ヨーアントロールを表示することができ、なかでも、フェノールが最も好ましく使用できる。

ジ脂肪族カーボネット

本発明におけるジ脂肪族カーボネットは、

一般式【III】



(式中、R'は一価の脂肪族化水素基である)で表わされるものであり、より詳細には、R'は、詳しくは、アルキル基およびシクロアルキル基であって、2つのR'同士が連結していくてもよく、アルキル基としては、環状基環子数が、4乃至7の直鎖アルキル基および分岐アルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ベントブチル基、ベンオル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル



で表わされるもので、Arは前記式【I】と、またR'は前記式【II】と同じであり、具体的には、フェニルメチルカーボネット、フェニルエチルカーボネット、フェニルシクロヘキシルカーボネット、トリルメチルカーボネット等が挙げられる。

脂肪族カーボネット化合物

本発明における生成物である芳香族カーボネット化合物とは、脂肪族芳香族カーボネット、芳香族カーボネットおよびこれらの混合物が選択されるものであり、このうち、ジ芳香族カーボネット

トは、式Ar- \cdots R \cdots R \cdots Ar (Arは前記式【I】と同じ)で表わされ、具体的には、ジフェニルカーボネット、ジ(メチルフェニル)カーボネット、ジ(ジメチルフェニル)カーボネット、ジナフチルカーボネットが開示される。

本発明における触媒は、Sc, Cr, Mo, Ti, Sn, Au, Ga, In, Bi, Teおよびランタノイドから成る群より選ばれた1または2以上の化合物をいうが、なかでもSc, Mo, Sn, Au, Bi, およびランタノイドの化合物が触媒活性が高く、生成物を高収率で得ることができる。

触媒の具体的な化合物を示せば、

Sc₂O₃, ScF₃, Sc(OH)₃, ScCl₃, ScF₂; Sc(CH₃COCH₂COCH₃)₃, Sc(CO)₃, Sc₂O₅, Sc(OH)₄, ScO₂, C₂H₅Sc₂O₅; Sn₂(CO)₃, Sn(C₂H₅COCH₂COCH₃)₃, SnO₂, SnAs₃, Sn₂O₃, SnCl₄; AuAuCl₄, AuCl₃, AuF₃, Si(COCH₃)₄, SiH₄, Si₂Si₂; La(COCH₃)₃, La(OH)₃, Ce(OH)₃, Pr(OH)₃, Nd(OH)₃, Pm(OH)₃, Sm(OH)₃, Eu(OH)₃, Gd(OH)₃, Lu(OH)₃, LuCl₃-Sn₂O₅, La(N₃)₃, La₂O₃; Cr(C₂H₅COCH₂COCH₃)₃, Cr(CO)₃, Cr₂O₃, Cr₂O₅, Cr₂O₇, Cr₂O₃·Cr₂O₇, Cr₂O₃·Cr₂O₅,

反応温度は、3.0乃至3.7.0℃という広い範囲での反応が可能であり、特に1.5.0乃至3.2.0℃の範囲において目的生成物を高収率で、しかも短い反応時間で得ることができる。

反応時間は、触媒の種類、使用量、反応温度等によつても変化するが、2分乃至4.0時間、好ましくは1.0分乃至3時間であり、特に反応温度を2.2.0℃以上の高溫にすると、反応の平衡度数k, k₁が大きくなり、10分乃至1時間という短時間での反応が可能になり、この場合は、経済的に優れているというメリットの他に品質的にも優れたものが得られるという特徴がある。

本発明における、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートの反応は、モル比が6:1乃至1:6で行われるが、等モル比近辺での反応が好適に行われ、目的物の選択性が高く、反応装置体積当たりの生産速度(STY)の高い芳香族カーボネートを得ることができる。

芳香族カーボネートの収率を向上させるため

| Cr(OH)₃Cl₂, CrO₃; | Cr(OH)₃, Sn₂O₅, SnO₂, SnF₆, SnCl₄, SnAs₃, GaCl₃, Ga₂O₃; In₂O₃, (In₂Si)₂, InCl₃; TeCl₄, TeS₂, TeF₆, TeO₂, TeCl₄·SnTeCl₆, TeO₂;

等が挙げられるが、中でも、

Sc₂O₃, Sn(C₂H₅COCH₂COCH₃)₃, Sn(CO)₃, Sn₂O₅, SnAs₃, -2Sn₂O₅, Sn(C₂H₅COCH₂COCH₃)₃, LaCl₃·Sn₂O₅が好ましく使用される。

これらの触媒は、単独で使用することによっても十分に優れた触媒作用を示すものであるが、2以上の触媒を併用してもよい。

触媒の使用量は、一般に触媒量といわれる量であり、フェノール化合物と、脂肪族芳香族カーボネートのエスチル基換反応を触媒するのに有効な量であつて、フェノール化合物の量に対して1.0乃至1.0^{1.0}モル%, 好ましくは0.2乃至1.0^{1.0}モル%の量で使用される。

に、生成したROHを反応系外に除去しながら反応を行うことで平衡を生成物系にすらすという従来の方法は、本発明の方法においても適用することができる。更に、ROHの除去を行う場合に、逆洗技術と同様に、反応系にベンゼンやヘブタン等の共溶剤を加えて、ROHとの共溶物として除去する方法によつても、一層効率的な昇り分の除去が可能になる。

本発明においては、第1項記載の方法によつて生成した脂肪族芳香族カーボネート、または脂肪族芳香族カーボネートとジ芳香族カーボネートの混合物を、更に触媒の存在下に加熱することによつても、ジ芳香族カーボネートを製造することができる。

この場合の触媒は、その前段の反応で使用した触媒と同一のものを用いてもよいが、前記例示した触媒の範囲であれば、異なるものを用いてもよい。

この反応は前述の反応式(3)で示されるものであつて、反応温度は、5.0乃至3.7.0℃、好まし

くは15.0乃至3.20%であり、圧力は、加圧、常圧、減圧、共に可能であるが、減圧下で反応を行い生成するジ脂肪族カーボネートを反応系外に除去しながら行なうことが好ましい。

(発明の効果)

本発明によれば、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートとの反応を、Se, Cr, Na, K, Mg, Au, Ga, In, Si, Teおよびランタノイドからなる群より選ばれた1または2以上の化合物から成る触媒の存在下に行なうことにより、高い収率で芳香族カーボネート化合物を製造することができると共に、この方法によれば、生成物の分離や触媒の再利用が容易に行なえるという効果を有し、この効果は、触媒としてSe, Na, K, Mg, Au, Siおよびランタノイドからなる群より選ばれた1または2以上の化合物を使用した場合に一層顯著なものとなる。

(実施例)

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

水1.7ミリモルおよびジメチルカーボネートが1.7ミリモル密接した。

実施例1

フェノール 6.11モル、ジメチルカーボネート 6.11モル、Na₂CO₃ 0.6g、0.91g を50mlオートクレーブに入れ、25.0°Cで30分加熱した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、フェノールの収率は15.17%で、フェノール基準で、アニソールが1.78%、フェニルメチルカーボネート (P M C) が12.59%、およびジフェニルカーボネート (D P C) が9.83%の収率で生成していた。P M CとD P Cの全体の選択率は88.3%であった。

実施例2～12

触媒として表1に記載したものを使いる以外は、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

実施例13

フェニルメチルカーボネート7ミリモル、Na₂CO₃ 0.6g、0.91g を20.0°Cで1時間オートクレーブ中で加熱した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ジフェニルカーボネート

触媒 番号	生成物の収率(フェノル基準%)			P M C + D P C の選択率%
	アニソール	P M C	D P C	
実施例1	Na ₂ CO ₃ 0.6g	1.78	12.59	15.17
2	Se, 0.6g	0.37	7.24	7.53
3	Na ₂ CO ₃ 0.6g, 0.91g	0.21	7.38	7.93
4	Na ₂ CO ₃ , 2MgO	4.13	7.33	12.03
5	Na ₂ CO ₃ , 0.6g	0.45	7.67	8.32
6	La ₂ CO ₃ 0.6g, 1.5MgO	2.92	3.34	11.36
7	In ₂ O ₃ , 0.6g	1.91	11.62	13.60
8	Cr ₂ O ₃ 0.6g, 0.91g	0.36	6.96	3.35
9	SiO ₂ 0.6g	0.31	3.38	3.70
10	6.5MgO, 0.6g	0.21	4.94	4.75
11	In ₂ O ₃	0.42	3.70	4.14
12	TcCl ₃	0.17	3.68	3.21
				94.7

第1頁の続き

⑤Int. CL ³	識別記号	序内整理番号
II 8 01 4 23/08	Z-8017-4C	
23/10	Z-8017-4C	
27/08		
27/22		
27/25		
31/04	Z-8017-4C	
31/20		
31/22		
C 07 B 61/00	300	

手 本発明権 III 発明(自発)

昭和63年11月8日

特許庁長官 小川邦夫

1. 事件の表示

昭和63年特許第62663号

2. 発明の名稱

芳香族カーボネート化合物を製造する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
名義 (388) 三井石油化学工業株式会社

4. 代理 入手者

住所 東京都千代田区霞が関三丁目8番7号
氏名 (60710) 有澤士郎 木暮 邦
電 話 (436) 3327住所 同上 所
(3881) 有澤士郎 子美 明

5. 相続権通知の日付

なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第4頁下から4行目の「Tiox」を「Tix」と訂正する。

(2) 同第11頁8行目と7行目の間に次の文を挿入する。

「これらの化合物としては、これらのハロゲン化合物、酸化物、水素化物、カルボン酸化合物、硝酸化合物、アルコキシン化合物、アセチルアセトナート化合物、硫酸化合物、シクロヘンタジエニル化合物、カルボニル化合物、オスマニン體、アミン體等が例示される。」

以上、